

Indo. J. Chem. Res., 2017, 5(1), 17-21

**BIOETHANOL PRODUCTION FROM WASTE PAPER USING SEPARATE
HYDROLYSIS AND FERMENTATION****Pembuatan Bioetanol Berbahan Baku Kertas Bekas menggunakan Metode Hidrolisis
Asam dan Fermentasi****Cindi Ramayanti^{1*}, Ketty R. Giasmara²**¹ *Industrial Department, Faculty of Engineering Singaperbangsa Karawang University,
Teluk Jambe Timur, Karawang- Indonesia*² *Sriwijaya Alam Segar Company Jl. Tanjung Siapi Api Rt. 11/05 Talang Kelapa, Banyuasin-Indonesia***Corresponding author, e-mail: cindi.ramayanti@ft.unsika.ac.id*

Received: January 2017 Published: July 2017

ABSTRACT

The enormous global daily consumption of liquid fuels is of the order of 80 million barrels/day (equivalent of 12.7 million m³/day). The sugar cane area required to produce the same volume of ethanol is about 700 million hectares, assuming a yield of 6.5 m³/ha/year of ethanol. This study focus to use the second generation feedstock for bioethanol production. Waste papers have cellulose biomass in high percentage so that can be used as potential alternative biomass feedstock to convert bioethanol. Alkaline delignification was conducted by sodium hydroxide (NaOH) and then hydrolyzed using sulfuric acid (H₂SO₄) diluted with various concentrations (2%; 2.5%; 3%; 3.5%; 4%; and 5% (v/v) and then fermentation was carried out by *Saccharomyces cerevisiae* with the variation fermentation time (4 days, 5 days, 6 days, 7 days, and 8 days). Ethanol will be produced after separated using evaporation process. The results for the paper inked with the highest ethanol content of 6,12% (v/v) was obtained at a concentration of 4% sulfuric acid (v / v) and 7 days fermentation time. While the paper without ink obtained the highest ethanol content of 8,13 % (v / v) sulfuric acid at a concentration of 4% (v/v) and 7 days fermentation time

Keywords: *Bioethanol, fermentation, hydrolysis, waste paper***PENDAHULUAN**

Energi merupakan salah satu permasalahan utama pada saat ini. Sampai saat ini bahan bakar minyak masih menjadi konsumsi utama negara-negara di dunia. Harga bahan bakar minyak dunia pun meningkat pesat. Produksi minyak bumi dunia diperkirakan akan turun hingga 20 billion barrels pada tahun 2050 (Sun and Cheng, 2002). Permasalahan inilah yang membawa dampak pada meningkatnya harga jual bahan bakar minyak di Indonesia. Di sisi lain, permintaan bahan bakar minyak dalam negeri jumlahnya terus meningkat akibat adanya usaha-usaha perbaikan ekonomi dan penambahan penduduk.

Namun dibalik ancaman serius di atas ada peluang bagi energi - energi alternatif, khususnya energi yang dapat diperbaharui (*renewable energy*) untuk dimanfaatkan secara optimal. Salah satu energi terbarukan yang mempunyai potensi besar di Indonesia adalah biomassa.

Biomassa dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan bioetanol yang dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif untuk bensin.

Salah satu sumber biomassa yang sampai saat ini jarang digunakan adalah limbah kertas. Tingkat konsumsi kertas di Indonesia bahkan di dunia terus mengalami peningkatan. Saat ini kebutuhan kertas dunia sekitar 394 juta ton dan diperkirakan akan meningkat menjadi 490 juta ton pada 2020. Sementara itu, kebutuhan kertas di dalam negeri pada 2011 mencapai 5,2 juta ton (Huda, 2014). Penanganan limbah kertas dengan cara penimbunan dan pembakaran sangat merugikan lingkungan dan kesehatan, terlebih lagi biasanya memiliki harga jual yang sangat rendah. Salah satu metode penanganan limbah kertas adalah mengubahnya menjadi bioetanol.

Limbah kertas mengandung serat lignosellulosa, serat ini dapat diubah menjadi gula sederhana melalui proses hidrolisa.

Kemudian gula yang terbentuk diubah menjadi etanol melalui proses fermentasi. Untuk memecah lignosellulosa menjadi gula sederhana yang siap difermentasi diperlukan metode pretreatment yaitu hidrolisa. Proses hidrolisa ini dapat dilakukan dengan metode asam encer atau metode enzimatis. Hidrolisa selulosa secara enzimatis memberi yield etanol sedikit lebih tinggi dibandingkan metode hidrolisa asam (Palmqvist and Hahn-Hägerdal, 2000). Namun, proses enzimatis tersebut merupakan proses yang paling mahal. Proses recycle dan recovery enzim selulosa diperlukan untuk menekan tingginya biaya produksi (Iranmahboob et al., 2002; Szczodrak and Fiedurek, 1996). Sehingga, metode hidrolisa asam encer lebih unggul dibandingkan metode enzim dari segi biaya dan waktu pembentukan (Anggoro, 2014).

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi asam sulfat, jenis kertas dan waktu fermentasi terhadap kadar etanol yang dihasilkan dari limbah kertas melalui proses hidrolisa asam dan dilanjutkan dengan fermentasi.

METODOLOGI

Bahan

Limbah kertas bertinta dan tanpa tinta, KOH, NaOH, Aquadest, H₂SO₄ (2,0%; 2,5 %; 3,0%; 4,0 %; dan 5,0% (v/v)), kertas saring Whatman no. 42, Ragi.

Alat

Peralatan gelas standar, Pemanas listrik, Aluminium Foil / Gabus, Pengaduk / Spatula, Fermentor, Autoclave, Destilasi / Evaporator, Piknometer, GC (*Gas Chromatography*)

Prosedur Kerja

Penelitian dilakukan dengan memotong limbah kertas menjadi ukuran yang seragam kurang lebih 5 mm. Tahap berikutnya adalah pengolahan awal dengan menggunakan natrium hidroksida (NaOH) pada suhu 121 °C selama 60 menit. Campuran didinginkan pada suhu kamar kemudian dilakukan pencucian sebanyak lebih kurang tiga kali. Proses perlakuan awal dilakukan karena beberapa faktor seperti kandungan lignin, ukuran partikel, serta kemampuan hidrolisis dari selulosa dan hemiselulosa (Hendrik and Zeeman, 2009).

Selanjutnya dilakukan proses hidrolisis dengan menggunakan asam sulfat (H₂SO₄) dengan variasi konsentrasi (2,0%; 2,5 %; 3,0%;

4,0 %; dan 5,0% (v/v)) per sampelnya selama satu jam pada suhu 121 °C. Setelah itu campuran didinginkan pada suhu kamar untuk menghentikann reaksi. Kemudian pH sampel diatur dengan menambahkan NaOH.

Proses fermentasi menggunakan 15% berat sampel ragi roti (*Yeast Saccharomyces cerevisiae*). Erlenmeyer yang berisi sampel dihubungkan dengan selang karet kemudian ujung selang dimasukkan kedalam air agar tidak terjadi kontak langsung dengan udara. Proses fermentasi ini dilakukan sesuai dengan variabel yaitu 4, 5, 6, 7, dan 8 hari.

Untuk memisahkan etanol dari larutan sampel dilakukan dengan proses evaporasi pada suhu 78 – 80 °C. Etanol yang dihasilkan dari proses fermentasi dianalisa menggunakan piknometer dan GC.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah kertas bekas. Dari literatur diperoleh bahwa bahan baku kertas bekas mengandung selulosa 69 – 99 %*b*, hemiselulosa 0 – 12 %*b*, dan lignin 0 – 15 %*b*. Komposisi ini menunjukkan bahwa kertas bekas cukup berpotensi sebagai bahan baku pembuatan etanol. Kandungan selulosa dan hemiselulosa yang tinggi pada bahan baku dapat menghasilkan glukosa dengan kandungan yang tinggi, yang dapat dikonversi menjadi etanol dengan jalan fermentasi, sedangkan kandungan lignin akan menyebabkan terbentuknya senyawa turunan fenol. Senyawa tersebut akan bersifat racun dan menghambat proses fermentasi.

Kandungan lignin sangat berpengaruh pada reaksi hidrolisis selulosa. Reaksi hidrolisis ini tidak hanya dipengaruhi oleh kondisi reaksi seperti suhu dan konsentrasi asam, namun juga dipengaruhi oleh sifat fisik selulosa dan faktor sterik yang dapat menghalangi penetrasi asam terhadap molekul selulosa.

Kombinasi hemiselulosa dan lignin pada tumbuhan menghasilkan lapisan pelindung yang kuat di sekitar selulosa yang harus dihilangkan terlebih dahulu sebelum hidrolisis selulosa dilakukan. Semakin besar kandungan lignin dalam kertas, maka semakin besar pula halangan sterik yang akan menghambat penetrasi asam pada molekul selulosa dan mengakibatkan jumlah glukosa yang dihasilkan dari reaksi hidrolisis menjadi lebih kecil.

Proses hidrolisa bertujuan untuk memecah ikatan dan menghilangkan kandungan lignin dan hemisellulosa serta merusak struktur kristal sellulosa menjadi senyawa gula sederhana. Menurut Sun and Cheng (2002), ukuran bahan baku akan mempengaruhi porositas sehingga dapat memaksimalkan kontak antara bahan dengan asam untuk meningkatkan hidrolisis hemisellulosa. Semakin kecil ukuran bahan baku yang digunakan akan mempermudah terdegradasinya lignin sehingga sellulosa dan hemisellulosa akan terhidrolisa secara optimal. Penelitian ini menggunakan kertas bekas dengan ukuran sekitar 5 mm.

Pengaruh Keberadaan Tinta terhadap Kadar Etanol yang Dihasilkan dari Kertas Bekas

Keberadaan tinta pada kertas dapat mengganggu berlangsungnya reaksi hidrolisis. Sebagaimana halnya lignin, keberadaan tinta pada kertas dapat menghambat penetrasi asam pada selulosa. Bagian terbesar penyusun tinta, sekitar 80% hingga 95% adalah polimer resin, yang berfungsi antara lain sebagai dispersan, pengatur viskositas, serta memperkuat interaksi partikel tinta dengan substrat (Wiseman, 1985). Keberadaan resin dan tinta dapat menghalangi permukaan selulosa sehingga hidrolisis oleh asam tidak berjalan dengan baik. Sekalipun dalam penelitian telah dilakukan proses pretreatment dengan penambahan NaOH namun tinta yang melekat pada kertas tetap ada.

Tabel 1. Perbandingan Kadar Etanol pada Kertas Bertinta dan Kertas Tidak Bertinta

Konsentrasi Asam (%)	Waktu Fermentasi (Hari)	Kadar Etanol (%v/v)	
		Kertas Bertinta	Kertas Tidak Bertinta
4	4	0,7912	1,0404
	5	1,3787	1,5162
	6	2,5894	3,1700
	7	6,1223	8,1661
	8	0,9568	1,0603

Hasil yang ditunjukkan Tabel 1 bahwa kertas tanpa tinta menghasilkan kadar etanol yang lebih tinggi dibandingkan kertas yang bertinta. Hal ini disebabkan oleh proses hidrolisis pada kertas tidak bertinta lebih optimal karena tidak ada penghalang seperti tinta dan resin

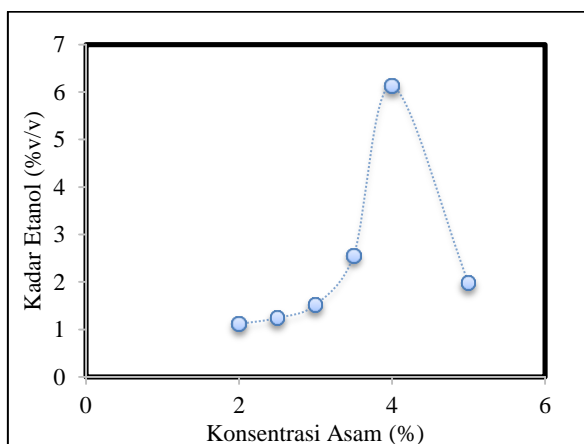
termoplastik yang dapat menutup permukaan selulosa. Dengan proses hidrolisis yang lebih optimal maka glukosa yang dihasilkan lebih banyak dan etanol yang diperoleh dari proses fermentasi juga lebih banyak.

Secara keseluruhan, apabila dibandingkan dengan kadar etanol dari kertas tidak bertinta, maka kadar etanol dari kertas bertinta sedikit lebih rendah. Hal ini dikarenakan pada saat delignifikasi masih tersisa sedikit pengotornya (tinta) yang akan menjadi inhibitor pada proses selanjutnya. Sehingga pada saat fermentasi, inhibitor (tinta) yang terdapat dalam sampel lebih menghambat perubahan atau reaksi kimia yang terjadi dalam proses fermentasi.

Pengaruh Konsentrasi Asam terhadap Kadar Etanol yang Dihasilkan dari Kertas Bekas

Dari Gambar 1 dapat diambil kesimpulan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sulfat yang digunakan maka akan semakin tinggi pula kadar etanol yang didapat. Sampai pada konsentrasi asam optimum maka akan terjadi penurunan kadar etanol. Pada proses hidrolisa, gugus H^+ dari H_2SO_4 akan mengubah gugus serat dari kertas menjadi gugus radikal bebas. Gugus radikal bebas serat yang kemudian akan berikatan dengan gugus OH^- dari air dan menghasilkan glukosa. Pada saat konsentrasi larutan H_2SO_4 4% kebutuhan H^+ dari H_2SO_4 telah mencukupi pembentukan gugus radikal bebas dari serat kertas dan glukosa menghasilkan kadar glukosa yang maksimal.

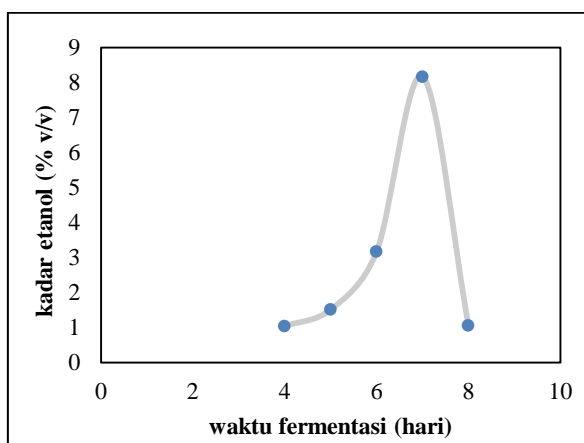
Namun jika dilakukan penambahan konsentrasi larutan H_2SO_4 menyebabkan glukosa yang dihasilkan semakin menurun. Meskipun peningkatan konsentrasi larutan H_2SO_4 akan terbentuk lebih banyak gugus radikal bebas serat, tetapi penambahan larutan H_2SO_4 menyebabkan semakin sedikit air dalam komposisi larutan hidrolisis. Akibatnya kebutuhan ion hidroksida sebagai pengikat radikal bebas serat berkurang dan glukosa yang dihasilkan semakin sedikit (Arianie dan Idawati, 2011). Hal ini menyebabkan konsentrasi asam optimum untuk reaksi hidrolisis kertas menjadi glukosa terbanyak adalah 4%. Kadar etanol yang didapat dari proses fermentasi sebesar 6,12 %.



Gambar 1. Pengaruh Konsentrasi Asam terhadap Kadar Etanol

Pengaruh Waktu Fermentasi terhadap Kadar Etanol yang Dihasilkan dari Kertas Bekas

Hasil yang ditunjukkan dari Gambar 2 merupakan kadar etanol yang dipengaruhi lamanya waktu fermentasi. Terlihat bahwa semakin lama waktu fermentasi maka kadar etanol yang dihasilkan semakin banyak hingga waktu optimum kemudian akan menurun. Kenaikan kadar etanol ini juga terjadi karena lama fermentasi berhubungan erat dengan kurva pertumbuhan mikroba. Pertumbuhan mikroba terdiri dari enam fase, yaitu fase adaptasi, fase permulaan pembiakan, fase pembiakan cepat, fase konstan atau stasioner dan fase terakhir adalah fase kematian (Said, 1994).



Gambar 2. Pengaruh Waktu Fermentasi terhadap Kadar Etanol

Pada mulanya mikroba mengalami lag phase, pada fase ini mikroba mulai menyesuaikan diri dengan lingkungannya. Untuk fermentasi nira aren ini, fase adaptasi

berlangsung pada ke-4. Dapat dilihat dari kadar etanol yang dihasilkan, yaitu 1,04 %. Pada fase ini pertumbuhan belum begitu terjadi, artinya pertumbuhan berjalan sangat lambat. Fase selanjutnya adalah fase permulaan pembiakan merupakan fase yang paling lama terjadi, dimana untuk kertas bekas diperkirakan hari ke-5 dan ke-6. Berikutnya adalah fase pembiakan cepat, fase ini pertumbuhan mikroba yang tercepat dengan melihat kemiringan kurva adalah yang paling curam.

Setelah itu adalah fase konstan atau stasioner, pada fase ini pertumbuhan mikroba telah menghasilkan kadar etanol optimum yang berlangsung pada hari ke-7, sehingga pada hari ke-7 diperoleh kadar etanol tertinggi sebesar 8,16 %. Fase ini merupakan fase untuk pembentukan produk etanol yang terbesar. Kemudian setelah 7 hari mikroba akan mengalami stationary phase, dimana jumlah mikroba yang tumbuh sama banyaknya dengan mikroba yang mati sehingga tidak ada penambahan jumlah mikroba yang akan mengubah substrat menjadi etanol sehingga etanol yang terbentuk cenderung konstan. Setelah mikroba mengalami stationary phase maka akan berlanjut menjadi death phase / fase kematian.

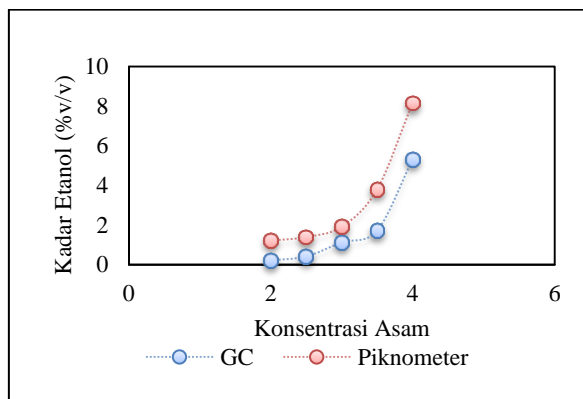
Hal ini sesuai dengan pertumbuhan mikroba. Pada hari pertama, kedua, dan ketiga etanol yang dihasilkan belum optimal karena yeast *Saccharomyces cerevisiae* berada pada tahap lag phase dan exponential phase. Tahap lag phase merupakan tahap adaptasi mikroba terhadap lingkungan dan exponential phase adalah tahap dimana mikroba mulai melakukan pertumbuhan. Dengan demikian aktivitas untuk pembentukan produk etanol belum optimal.

Fase terakhir adalah fase kematian, fase ini terjadi karena substrat atau persenyawaan tertentu dipakai untuk pertumbuhan mikroba sudah habis dan juga terjadi penumpukan produk – produk penghambat. Penurunan kadar etanol pada hari ke-8 diakibatkan karena adanya reaksi oksidasi etanol menjadi asam asetat oleh *acetobacter* sehingga kadar etanol yang dihasilkan menjadi lebih rendah.

Perbandingan Analisa Kadar Etanol dengan Metode Gas Chromatograph (GC) dan Piknometer

Dari Hasil analisa GC terlihat perbedaan antara nilai hasil analisa secara piknometer dengan menggunakan GC. Perbedaan tersebut

disebabkan karena dalam analisa piknometer, produk masih mengandung senyawa lain sedangkan dari analisa GC hanya menganalisa etanol murni yang dihasilkan. Dari hasil GC ini kadar etanol tertinggi untuk konsentrasi H_2SO_4 4,0 % pada waktu fermentasi 7 hari adalah 5,32 %.



Gambar 3. Perbandingan Hasil Analisa Etanol pada Kertas dengan Metode Kromatografi Gas dan Piknometer

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa konsentrasi asam sulfat mempengaruhi kadar etanol yang dihasilkan dan lama waktu fermentasi dan jenis kertas juga mempengaruhi kadar etanol yang dihasilkan. Kondisi optimum untuk menghasilkan etanol berbahan baku limbah kertas dengan kadar etanol 6,12% (v/v) untuk kertas bertinta dan 8,16% (v/v) kertas tanpa tinta didapat pada konsentrasi asam sulfat 4% dan lama waktu fermentasi 7 hari.

DAFTAR PUSTAKA

Anggoro, Didi Dwi, 2014, Hidrolisis Selulosa menjadi Glukosa dengan Katalis Heterogen Arang Aktif Tersulfonasi. *Jurnal Reaktor*, 15 (2) : 126-131.

- Arianie, Lucy dan Idiawati, Nora, 2011, Penentuan Lignin dan Kadar Glukosa dalam Hidrolisis Organosol dan Hidrolisis Asam. *Sains dan Terapan Kimia*, 5 (2) : 140-150.
- Hendrik, A.T., Zeeman, G., 2009, Pretreatments to Enhance The Digestibility Of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, 100 : 10-18.
- Huda, Misbahul, 2014, *Industri Pulp dan Kertas Tambah Kapasitas Produksi*. industri.kontan.co.id/news/industri-pulp-dan-kertas-tambah-kapasitas-produksi didownload tanggal 30 Oktober 2017.
- Iranmahboob, J., Nadim, F., Monemi, S., 2002, *Optimizing Acid-Hydrolysis: A Critical Step for Production of Ethanol from Mixed Wood Chips*. Biomass and Bioenergy, 22 : 401-404.
- Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B., 2000, *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition*. Bioresource Technology, 74 : 25-33.
- Said, G, 1994, *Bioindustri Teknologi Fermentasi*. Mediatama Sarana Perkasa. Jakarta.
- Sun, Y., Cheng, J., 2002, *Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review*. Bioresource Technology, 83 : 1-11.
- Szczodrak, J., Fiedurek, J., 1996, *Technology for Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol*. Biomass Bioenergy, 10 : 367-375.
- Wiseman, Frank L., 1985, *Chemistry in the Modern World: Concept and Application*. McGraw-Hill. New York.